

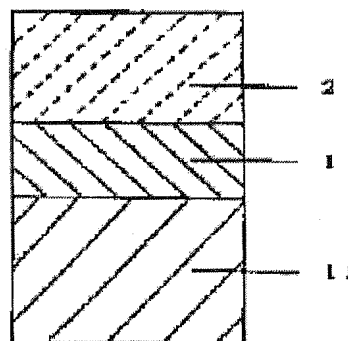
**MANUFACTURE OF LAMINATE**

**Patent number:** JP10278165  
**Publication date:** 1998-10-20  
**Inventor:** SUZUKI SUSUMU; TAKEDA SATOSHI  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: **B01J35/02; B32B9/00; C01G23/04; C03C17/245; C23C14/08; C23C14/34; B01J35/00; B32B9/00; C01G23/00; C03C17/23; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): B32B9/00; B01J35/02; C01G23/04; C03C17/245; C23C14/08; C23C14/34**  
- european:  
**Application number:** JP19970089657 19970408  
**Priority number(s):** JP19970089657 19970408

Report a data error here

**Abstract of JP10278165**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve antimarring properties and photocatalytic activity by forming an oxide coating composed mainly of a Ti oxide in such a manner that a crystal grain is mainly of an anatase type and work function at the time of measurement in an atmosphere and the gradient of the number of electrons generated at the time of ultraviolet emission for an ultraviolet energy are specified. **SOLUTION:** The growth of an anatase-type crystal grain is promoted by performing a specific operation and thereby, the adequate degree of oxidation of a Ti oxide coat is achieved. That is, a substrate is heated at temperatures higher than 100 deg.C to softening temperature of the substrate and the partial pressure of oxygen is set at a higher level than 4 m Torr as preferential conditions. Further, the Ti oxide coat is formed in such a manner that the gradient of the number of electrons generated by the emission of ultraviolet rays having an energy above a specified value in terms of  $1 \mu\text{m}$  of quantity of light at a work function of 4.5-6.0 eV, for an ultraviolet energy is 8.5 or less. The specified value is about 5.8 eV. When the Ti oxide coat 2 is formed on a glass 11, an undercoat of alkali barrier between the glass 11 and the Ti oxide coat 2 is necessary.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-278165

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 9/00  
B 0 1 J 35/02  
C 0 1 G 23/04  
C 0 3 C 17/245  
C 2 3 C 14/08

B 3 2 B 9/00 A  
B 0 1 J 35/02 J  
C 0 1 G 23/04 C  
C 0 3 C 17/245 A  
C 2 3 C 14/08 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-89657

(22) 出願日 平成9年(1997)4月8日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 鈴木 すすむ

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 竹田 諭司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

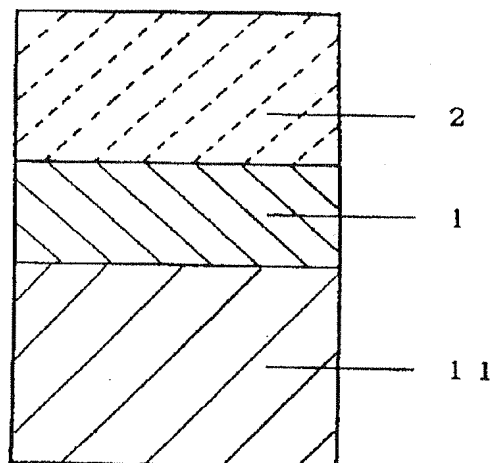
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐擦傷性が改善され、充分な光触媒活性を有する酸化物膜が形成された積層体の製造方法の提供。

【解決手段】基体11上に、反応性DCスパッタリング法により、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、特定の酸化度を有するようにTiの酸化物を主成分とする酸化物膜2を形成する積層体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に、Tiを主成分とする金属ターゲットから酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法によりTiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜してなる積層体の製造方法において、該Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、大気中で測定時の仕事関数が4.5～6.0eVの範囲であり、光量1 $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜中に、基体を、100℃以上、基体の軟化温度以下の温度に加熱し、かつ酸素分圧を4mTorr以上とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項3】Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜後、基体を、100℃以上基体の軟化温度以下の温度に加熱する請求項1または2記載の積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窓ガラスには様々な物質の汚れが付く。汚れは窓ガラスの透過性を落とし、居住空間の快適性を減ずる。汚れの除去には多大な労力と費用を必要とするばかりでなく、高層ビルの窓ガラスの場合などでは危険を伴う。カーボン等の有機物は窓ガラスの汚れの代表的な物質であり、室外側の有機物の汚れは工場等からの煤煙、車等からの排気ガスに由来し、室内側の有機物の汚れは、たばこの煙、空調排気口からの煤、厨房からの油蒸気、人の皮膚の油などに由来する。また室内側においては、冷房または暖房の使用により昼夜で乾燥、結露を繰り返すことが多く、そのため、窓ガラス表面にかびが発生することもある。

【0003】近年、チタニア(TiO<sub>2</sub>)等の金属酸化物半導体の光触媒性を利用し、これらの有機物の汚れを分解する、または、かびの発生を防ぐという研究が注目を浴びてきている。例えば、特開平6-198196、特開平6-278241にはTiO<sub>2</sub>と光触媒活性を向上させる貴金属等を混合した例が述べられている。また、特開平8-267646には基材に光触媒活性層を形成して、親水化し、防汚性を付与する例が述べられている。

【0004】従来の検討では光触媒活性を示すTiO<sub>2</sub>膜の形成方法として、TiO<sub>2</sub>の微粒子を有機または無機のバインダーにより固定したり、チタン有機金属溶液からゾルゲル法で形成する等、ウェット法が主として検討されてきた。この方法ではTiO<sub>2</sub>の大きな光触媒活性を引き出すことができるが、窓ガラスのような大面積

へのコートに対しては、膜厚の均一性を出すのが難しく、また膜の耐擦傷性が不充分であった。また、原料であるコート液を一定の状態に保管するのに注意を必要とした。

【0005】一方、従来より建築用、自動車用熱線反射ガラスの製造で用いられているDCスパッタリング法は大面積への均一なコーティングが容易で、かつ膜の基板への密着性も優れている。また、スパッタリングターゲットの保管には特別な注意を必要としない。しかしながら、通常のスパッタリング法によるTiO<sub>2</sub>膜は膜質がウェット法による膜に比べて劣るため、十分な光触媒活性は得られなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐擦傷性が改善され、十分な光触媒活性を有する酸化物膜が形成された積層体の製造方法の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、Tiを主成分とする金属ターゲットから酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法によりTiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜してなる積層体の製造方法において、該Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、大気中で測定時の仕事関数が4.5～6.0eVの範囲であり、光量1 $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

【0008】Tiを主成分とする酸化物膜（以下、単にTi酸化物膜という）をTiを主成分とする金属ターゲットから基板無加熱で酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法で形成する技術は現在非常にポピュラーであり、熱線反射ガラス等の製造にすでに用いられている。しかし、この方法によるTiO<sub>2</sub>膜はX線的にはアモルファスであり、ほとんど光触媒活性を示さない。光触媒活性を得るためには、まず膜に光触媒活性の大きいアナターゼ型の結晶粒を成長させなければならない。また、Ti酸化物膜の酸化度も重要な因子である。Ti酸化物膜が還元気味であると、バンド中に金属Ti等の準位ができてバンドギャップが不鮮明になり、光触媒性能が低下する傾向にある。

【0009】Ti酸化物膜の酸化度は表面分析装置（理研計器製AC-1）により大気中で測定したときの、1）仕事関数と、および2）一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数とにより評価できる。図1に紫外線エネルギー（eV）と膜から出てくる光量1 $\mu$ Wあたりの電子数（Y）との関係の模式図を示す。紫外線の単位エネルギーに対する傾き（Y/eV）を測定したデータの模式図を示す。膜の酸化度が高ければ、出てくる電子量は少ないため、傾きは小さくなる。

本発明においては、仕事関数が4.5~6.0eVの範囲であり、光量1 $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することが重要である。前記「一定値」はその測定条件にもよるが、約5.8eVである。また、光量が0.35 $\mu$ Wの場合に換算すると、傾きは3.0以下となるように形成する。

【0010】本発明者らは種々の方法を検討した結果、特定の操作を行うことによりアナターゼ型の結晶粒を成長させ、かつ、Ti酸化物膜の酸化度を充分なものとすることができることを見出した。

【0011】本発明においては、Ti酸化物膜を成膜中に、基体を、100℃以上、基体の軟化温度以下の温度に加熱し、かつ酸素分圧を4mTorr以上とすることが好ましい。100℃より温度が低いと、アナターゼ型結晶粒が十分に成長しない。また、実用上、基体としてガラス基板を用いることが好ましく、したがって、前記加熱温度の上限は650℃とすることが好ましい。650℃より高いと、ガラス基板が熱により軟化し、歪んでしまう。特に、200~650℃が好ましい。

【0012】基体加熱はアナターゼ型結晶粒の成長の点で重要な操作であるが、その条件次第では光触媒活性が充分でないこともある。酸素分圧を4mTorr以上とすることで、Ti酸化物膜の酸化度を充分なものとすることができる。

【0013】また、本発明においては、Ti酸化物膜を成膜後、基体を、100℃以上基体の軟化温度以下の温度に加熱することも好ましい。該温度範囲が好ましい理由は前記と同様の理由からであり、特に、200~650℃が好ましい。成膜中に加熱し、さらに成膜後にも加熱すれば、アナターゼ型結晶粒の成長はより完全なものとなる。

【0014】ガラスの上にTi酸化物膜を成膜する場合には、ガラス中のナトリウムのTi酸化物膜への拡散を防ぐため、ガラスとTi酸化物膜の間にアルカリバリアのアンダーコートが必要である。通常Siの酸化物を主成分とする膜が用いられる。Siの酸化物を主成分とする膜はどのような方法で成膜してもよい。図2に、本発明により得られる積層体の一例の断面図を示す。1は、アルカリバリアー膜、2は、Ti酸化物膜、11は、基体を示す。

【0015】Siの酸化物を主成分とする膜の幾何学的厚さは1~100nmであることが好ましい。1nm未満ではアルカリバリア性能が充分でなく、また100nm超としてもアルカリバリア性能に差はなく、効率が悪い。また、Tiの酸化物を主成分とする層の幾何学的厚さは3~500nmであることが好ましい。3nm未満では光触媒活性が充分でなく、また500nm超としても光触媒活性に差はなく、効率が悪い。

【0016】本発明においては、ガラスとTi酸化物膜の間に、金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物からなる群から選ばれる1種以上の機能性膜を形成することもできる。機能性膜はどのような方法で成膜してもよい。機能性膜がアルカリバリアの性質を有する場合にはアルカリバリアのアンダーコートは必要としない。

【0017】

【作用】本発明において、成膜中の基体加熱、または成膜後の後加熱によりTi酸化物膜中にアナターゼ型結晶粒が成長する。成膜中に酸素分圧を上げることによりTi酸化物膜の酸化度は充分なものとなる。また、スパッタリング法を用いるため、膜の基体への密着性が強く、膜の耐擦傷性が強い膜が得られる。

【0018】

【実施例】以下の例で例1~5は本発明の実施例を、例6~11は比較例を示す。実施例および比較例において用いた膜の成膜条件は表1に示すとおりである。これらの膜の光触媒活性は次のようにして評価した。大きさ4.5cm $\times$ 5.0cm $\times$ 2mmのサンプルを膜面を上にしてのバイレックス製容器（容量3リットル）に入れ、アセトアルデヒド蒸気を数百ppm入れた。次に容器の外側からサンプルの膜面に6Wのブラックライト4本で紫外光を当てた。一定時間おきに容器の中のアセトアルデヒド濃度をガス検知管により測定し、アセトアルデヒド濃度の減少速度を測定した。これらの膜の耐擦傷性はテーパー試験（摩耗輪CS-10F、荷重500g）によりテーパー100回転前後のヘーズ値変化 $\Delta H$ によって評価した。 $\Delta H$ が5未満の場合を○、5以上の場合を×とした。

【0019】膜の酸化度は、表面分析装置（理研計器製AC-1）により、仕事関数および電子数の紫外線エネルギーに対する傾きを求めた。なお、傾きを求めたときの光量は0.35 $\mu$ Wとした。結果は表2にまとめた。表中の「濃度減少速度」は、アセトアルデヒド濃度減少速度（ppm/時間）の意である。

【0020】[例1] 洗浄した厚さ2mmのフロートガラス板をスパッタリング装置内にセットし、10<sup>-6</sup>Torr台まで排気した。次に表1の条件で、SiO<sub>2</sub>膜（幾何学的膜厚50nm）/Ti酸化物膜-1（200nm）を成膜した。この膜は充分な光触媒活性を示し、また実用上充分な耐擦傷性を示した。（ ）内の数字は幾何学的膜厚であり、以下も同様である。表2における（ ）内の数字は幾何学的膜厚（nm）である。また、表2においては、Ti酸化物膜-1を単にTiO<sub>2</sub>-1と示し、以下も同様とする。

【0021】[例2] 例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜（50nm）/Ti酸化物膜-2（20nm）を成膜した。この膜は充分な光触媒活性を示し、また実用上充分な耐擦傷性を示した。

【0022】[例3] 実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>

膜(50nm)/Ti酸化物膜-3(200nm)を成膜した。成膜後この膜を空气中で600℃、1時間熱処理した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0023】[例4]実施例1と同様にして、TiN<sub>x</sub>膜(30nm)/Ti酸化物膜-1(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0024】[例5]実施例1と同様にして、Ti酸化物膜-3(50nm)/TiN<sub>x</sub>(10nm)/Ti酸化物膜-3(20nm)/Ti酸化物膜-1(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0025】[例6]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-2(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0026】[例7]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-3(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光

触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0027】[例8]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-4(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0028】[例9]ゾルゲル法により、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示したが、耐擦傷性は例1より劣ることを確認した。

【0029】[例10]実施例1と同様にして、TiN<sub>x</sub>(30nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0030】[例11]実施例1と同様にして、Ti酸化物膜-3(50nm)/TiN<sub>x</sub>(10nm)/Ti酸化物膜-3(20nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0031】

【表1】

膜	ターゲット	導入ガス (流量比)	圧力 [mTorr]	投入パワー (W/cm <sup>2</sup> )	基体温度 (℃)
TiO <sub>2</sub> -1	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	10	2.0	300
TiO <sub>2</sub> -2	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	300
TiO <sub>2</sub> -3	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	10	2.0	室温
TiO <sub>2</sub> -4	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	室温
SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub> (100%)	3	3.6	室温
TiN <sub>x</sub>	Ti	N <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	室温

【0032】

【表2】

例	膜 構 成	濃度減少速度	耐擦傷性	仕事関数(eV)	傾き
1	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -1(200)	165	○	5.5	2.2
2	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	155	○	5.5	2.4
3	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -3(200) (後加熱600℃,1時間)	145	○	5.6	2.3
4	G/TiNx (30)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	153	○	5.5	2.4
5	G/TiO <sub>2</sub> -3(50)/TiNx (10)/ TiO <sub>2</sub> -3(10)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	155	○	5.5	2.2
6	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -2(200)	45	○	5.5	3.5
7	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -3(200)	40	○	5.6	4.0
8	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -4(200)	40	○	5.4	5.1
9	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> (200) (ゾルゲル法)	150	×	5.5	2.3
10	G/TiNx (30)	0	○	-	-
11	G/TiO <sub>2</sub> -3(50)/TiNx (10)/TiO <sub>2</sub> -3(10)	30	○	5.6	4.0

## 【0033】

【発明の効果】本発明によれば、ウェット法によるチタン酸化物膜と同等の光触媒活性を持ちながら、耐擦傷性に優れている積層体を得ることができる。したがって特に耐擦傷性向上のための施策を講ずることもなく、そのままビル用の窓ガラスに使用できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】紫外線エネルギーと膜から出てくる電子数との関係の模式図

【図2】本発明により得られる積層体の一例の断面図

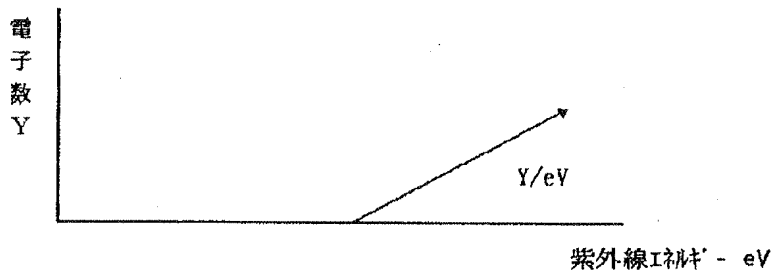
【符号の説明】

1：アルカリバリアー膜

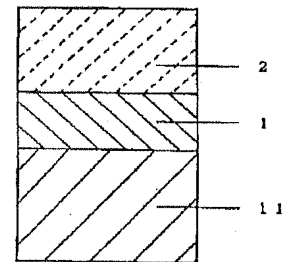
2：Ti酸化物膜

11：基体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C23C 14/34

識別記号

FI

C23C 14/34

M